

OLÉAGINEUX

Revue générale des corps gras et dérivés



ÉTUDES SUR L'INSAPONIFIABLE DU BEURRE DE KARITÉ

IV. — ÉTUDE DE LA FRACTION LATEX.

par **C. PAQUOT, M^{lles} S. ARGOUD et M. QUÉROLLE**

LABORATOIRE GÉNÉRAL DES CORPS GRAS — SECTION I.R.H.O.

Dans la première partie de ce travail [1], nous avons indiqué que la fraction latex de l'insaponifiable du beurre de karité était mal connue ; c'est pourquoi nous avons cherché à élucider partiellement sa structure.

OBTENTION DE L'INSAPONIFIABLE

Les premiers essais ont porté sur un beurre de karité en provenance de Niangoloko. Sur des fractions de 200 gr. de celui-ci nous avons effectué la saponification par de la potasse alcoolique à 12 %. Au cours de la saponification une masse brunâtre, collante, se dépose sur les parois du ballon. Après avoir éliminé la solution alcoolique de savons, cette masse brunâtre est lavée à plusieurs reprises avec de l'alcool éthylique pour la débarrasser des savons qu'elle peut contenir ; elle représente 1,5 % du beurre initial. On la dissout dans du chloroforme et on filtre ; le filtrat est alors évaporé et repris par de l'éther ; on ajoute de l'alcool à chaud et il précipite au refroidissement un corps blanc, nettement cristallisé, de point de fusion 61-63°. Ce produit correspond au karitène ; nous l'étudierons plus loin.

D'autre part la solution alcoolique des savons est additionnée de son volume d'eau et extraite à l'éther ; on obtient alors, après évaporation de l'éther, une masse résineuse jaune d'or de point de fusion compris entre 80 et 90°, et correspondant à 4,4 % du beurre initial. C'est la fraction alcools terpéniques. Celle-ci dissoute dans le chloroforme et précipitée par de l'alcool fournit encore 0,15 % de karitène (de F = 62-63°).

Ainsi nous voyons que le beurre analysé contient environ 1,5 % de latex et 4,4 % d'alcools terpéniques, soit 5,9 % d'insaponifiable.

Dans le but d'avoir des quantités plus importantes d'insaponifiable, nous avons été amenés à effectuer un traitement différent : 28 kg. de beurre de karité (d'origine inconnue) sont saponifiés par de la soude aqueuse à 15 %. On évapore l'eau et les savons secs sont traités dans un percolateur par 30 litres de dichloréthane. Par évaporation du solvant, on obtient l'insaponifiable total brut (environ 2 kg.), et c'est celui-ci qui sera seul utilisé par la suite.

FRACTIONNEMENT DE L'INSAPONIFIABLE

Une certaine quantité de l'insaponifiable total (136 gr.) est dissoute dans de l'éther (500 cm³) et

l'on y ajoute cinq fois de suite un égal volume d'alcool éthylique. Chacune de ces additions produit, après repos à 0°, un précipité qui est séparé :

- premier précipité : 32 gr., soit 23,6 % — F = 61-62,5
- second précipité : 9 gr., soit 6,6 % — F = 115-120
- troisième, quatrième et cinquième précipités réunis : 5 gr., soit 3,7 % — F = de 110 à 140
- résidu en solution : 90 gr., soit 66,1 %.

Le premier précipité est constitué par le karitène brut, les suivants par des mélanges d'autres produits, de plus en plus riches en alcools terpéniques. Le résidu, masse résineuse, de couleur orangée, est constitué par les alcools terpéniques (que nous n'étudierons pas ici).

Les spectres U.V. dans le chloroforme des précipités 1 et 2 sont donnés figure 1 (courbes I et II).

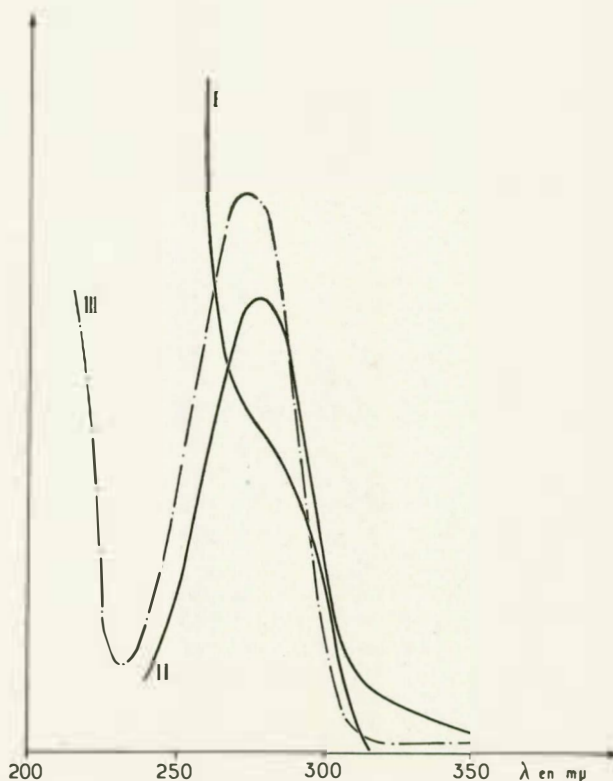


Fig. 1.

Le karitène brut précédent (1^{er} précipité) peut être purifié selon deux procédés que nous avons utilisés successivement : lavage à froid par de l'acétone, ce qui élimine une très légère partie du produit brut soluble dans l'acétone à froid, ou recristallisation dans l'éther, avec élimination de très faibles quantités d'un produit insoluble dans l'éther à chaud.

Nous obtenons par ces purifications un produit très nettement cristallisé, blanc, de point de fusion 63-64° et que nous appellerons *Karitène A*. Il y a environ 22 % de ce karitène A dans l'insaponifiable total, soit 1,5 % par rapport au beurre de karité initial.

Le second précipité a un spectre U.V. (spectre II) très nettement différent de celui du karitène brut (spectre I), puisqu'il présente un maximum très net à 268 m μ dans le chloroforme. Cette fraction est relativement soluble dans l'acétone à la température ambiante, mais par une série de cristallisations dans ce solvant vers 0°, on arrive à isoler :

a) une fraction à allure gommeuse, grisâtre, ayant à peu près les mêmes propriétés que le karitène A.

b) un corps cristallisant en forme de petits disques ronds et fondant à 41-42°. Nous appellerons celui-ci *Karitène C*; son spectre U.V. ne présente aucun maximum dans la région 250-350 m μ et au contraire est très voisin de celui du karitène A (courbes IV et V, figure 2). Ce karitène C est présent en très faible quantité, de l'ordre de 2 à 3 % de l'insaponifiable total, soit moins de 0,2 % par rapport au beurre de karité initial.

La fraction du deuxième précipité soluble dans l'acétone à froid a été recristallisée plusieurs fois dans l'acétate d'éthyle. On arrive alors à isoler des aiguilles brillantes de point de fusion 166-169° dont le spectre U.V. présente un maximum à 268 m μ dans le chloroforme, et 272 m μ dans l'éther (courbe III). Nous appellerons ce corps *Karitène D*. Il est présent

à peu près dans les mêmes proportions que le karitène C.

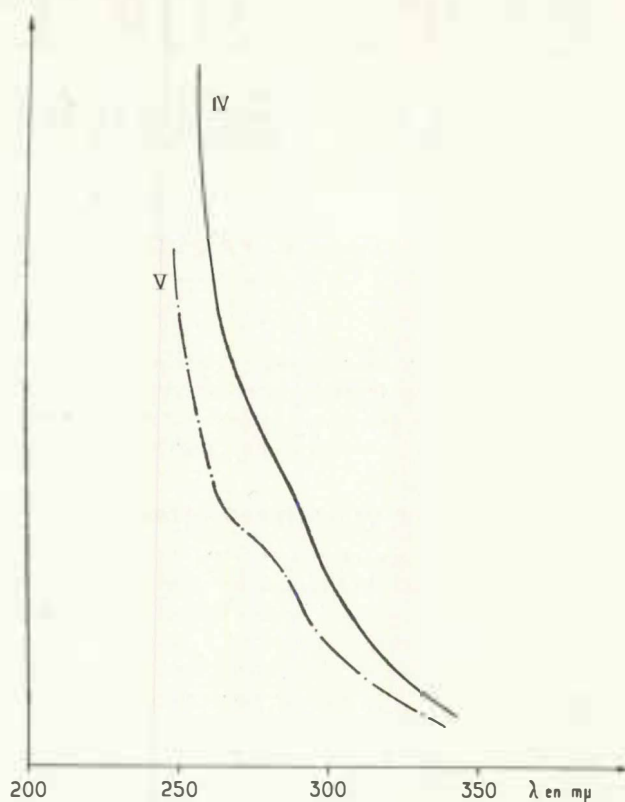
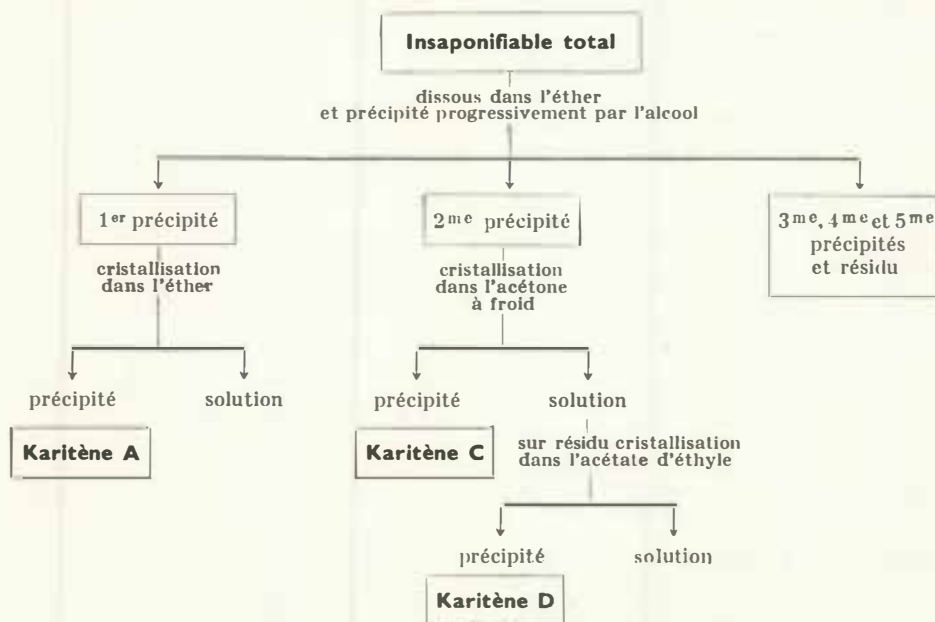


Fig. 2.

Les troisième, quatrième et cinquième précipités étant très riches en alcools terpéniques, et ne représentant qu'une faible fraction de l'insaponifiable, n'ont pas été étudiés en détail.

Le schéma simplifié du fractionnement de l'insaponifiable total du beurre de karité est donc le suivant :



ÉTUDE DU KARITÉNE A

Solubilités

Le karitène A ainsi obtenu se présente sous forme de petits cristaux blancs fondant très nettement à 63-64°. Il est très soluble dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le benzène à froid, ainsi que dans l'éther sulfurique à chaud ; il est peu soluble dans l'éther sulfurique à froid et dans l'éther de pétrole ; il est insoluble dans l'alcool éthylique et l'acétone. Ces solubilités justifient les techniques utilisées pour l'isoler.

Nous avons en outre constaté que la solubilité du karitène A dans le furfural à 60-70° était inférieure à 0,3% et que l'addition au karitène de son poids d'acide oléique n'apportait aucun changement à ceci ; ce résultat explique le comportement du beurre de karité lorsque l'on veut utiliser le furfural comme solvant sélectif. Indiquons en outre que l'addition de furfural à une solution de karitène A dans le chloroforme précipite celui-ci à peu près intégralement.

Spectre ultra-violet

Le spectre U.V. du karitène A recristallisé est très voisin de celui du même produit brut (courbe I) ; l'inflexion au voisinage de 275 m μ existe toujours, mais moins marquée et on doit admettre que celle-ci est due à de très faibles quantités du karitène D encore présent dans le karitène A.

Altération

Le karitène A est un corps qui s'altère très facilement à l'air et à la lumière. On constate alors qu'il jaunit, qu'il devient collant et que son point de fusion s'abaisse. Il est alors possible de séparer par recristallisation un produit insoluble dans l'éther à chaud, soluble dans l'acétone, et que nous avons appelé *Karitène B*. C'est ce corps que nous éliminons quand nous préparons le karitène A à partir du premier précipité. Ce karitène B est vraisemblablement un produit de transformation du karitène A, soit par oxydation, soit par polymérisation ou dépolymérisation.

Analyse élémentaire et masse moléculaire

Nous avons indiqué précédemment que la formule du karitène, en fait de notre karitène A, était discutée, HOPKINS et YOUNG [2] donnant C₃₂H₅₆, et BAUER et UMBACH [3] (C₅H₈)_n.

Des analyses élémentaires du karitène A ont donné les résultats suivants :

$$C = 88,35\% \quad H = 11,65\%$$

Les deux formules proposées antérieurement correspondant à

$$C_{32}H_{56} \begin{cases} C = 87,30\% \\ H = 12,71\% \end{cases} \quad (C_5H_8)_n \begin{cases} C = 88,15\% \\ H = 11,85\% \end{cases}$$

nos chiffres correspondent donc à la formule polyisoprène (C₅H₈)_n.

Dans le but de préciser ce point, nous avons effectué des déterminations de *masse moléculaire*. Celles-ci ont été effectuées par la mesure des pressions osmotiques selon la technique décrite par Mme DOBRY [4]. Le solvant utilisé a été le benzène et nous avons effectué une série de déterminations à des concentrations différentes. L'extrapolation des résultats pour une dilution infinie conduit à un poids moléculaire de 12.500 et on peut admettre ce chiffre comme exact avec une précision de l'ordre de 5 %. Ici encore la formule C₃₂H₅₆ (poids moléculaire 440) ne convient pas ; le karitène A est donc un polyisoprène et, pour une formule (C₅H₈)_n on a un *n* de l'ordre de 180.

Spectres X

Ce résultat, joint au fait que le latex éliminé par l'action de l'acide sulfurique a des propriétés élastiques, nous a conduits à étudier les SPECTRES X du karitène et à les comparer à ceux d'autres composés polyisopréniques, c'est-à-dire au caoutchouc et à la gutta percha.

Les figures 3 et 4 reproduisent les spectres les plus caractéristiques que nous ayons obtenus (1) ; elles correspondent aux produits suivants :

Fig. 3 : Spectre 1 : Karitène A recristallisé F = 63-64°.

Spectre 2 : Gutta-percha Pahang.

Spectre 3 : Gutta-percha Siak.

Fig. 4 : Spectre 4 : Karitène-gomme extrait du deuxième précipité.

Spectre 5 : Karitène extrait du beurre de karité par le traitement à l'acide sulfurique et débarrassé de l'eau qu'il contenait par entraînement azéotropique au benzène.

Spectre 6 : Latex d'hévéa (caoutchouc) coagulé brut.

Spectre 7 : Latex d'hévéa (caoutchouc) stabilisé par l'ammoniaque, coagulé par l'acide acétique et étiré (2).

L'examen précis des clichés montre que celui du karitène A est identique à celui de la gutta-percha Pahang, en tenant compte du fait que dans ce dernier spectre quelques petites raies supplémentaires sont présentes qui proviennent des impuretés minérales de la gutta brute utilisée (nous avons ainsi décelé celles du chlorure de magnésium, résultat confirmant un fait déjà signalé). Par contre le spectre de la gutta-percha Siak est nettement différent.

Le spectre du karitène-gomme se rapproche beaucoup de celui du karitène A. Par contre ceux-ci sont différents de ceux du karitène extrait du beurre de karité par le traitement sulfurique et du latex d'hévéa brut.

Ces résultats nous montrent que le karitène A est

(1) Ces spectres ont été exécutés au Laboratoire des Rayons X de Bellevue sous la direction de M. Trillat à qui nous adressons tous nos remerciements.

(2) Nous tenons à remercier ici l'Institut Français du Caoutchouc qui nous a aimablement fourni ces échantillons de latex.

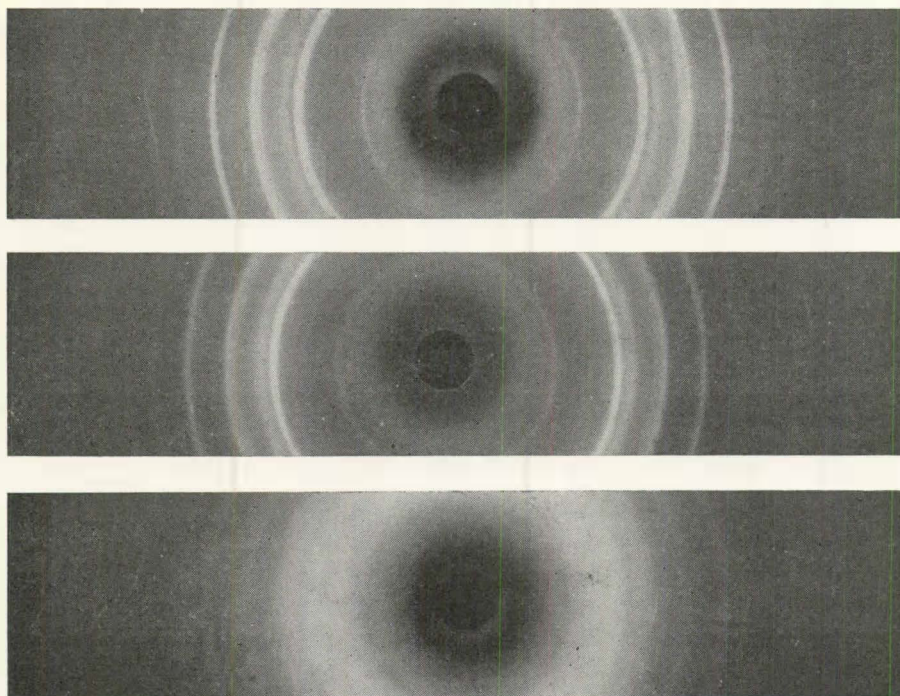


Fig. 3. — Spectre 1 : Karitène A recristallisé $F = 63-64^\circ$.
Spectre 2 : Gutta-percha Pahang.
Spectre 3 : Gutta-percha Siak.

un polyisoprène à structure trans comme la gutta-percha, et non à structure cis comme le caoutchouc ; d'autre part on [5] a montré que dans le « chicle » la fraction gutta-percha avait un point de fusion de $64-66^\circ$ (pour la forme à bas point de fusion) et une masse moléculaire d'environ 16.000, tandis que la fraction caoutchouc avait une masse moléculaire d'environ 91.000, — et ces chiffres rapprochent le karitène A de la gutta-percha du « Chicle ».

D'autre part le traitement du beurre de karité par l'acide sulfurique transforme le karitène initialement présent, soit par isomérisation, soit par changement du degré de polymérisation et cette transformation permet la précipitation du karitène.

Halogénéation

L'addition de brome à une solution de karitène A dans l'éther à chaud fournit un bromure, blanc, nettement cristallisé, insoluble dans la plupart des solvants organiques. L'analyse centésimale de ce corps indique qu'il contient 67,96 % de brome. La formule $(C_5H_8)_n$ pour le karitène A conduit à un bromure $(C_5H_8Br_2)_n$ qui correspond à 70,10 % de brome,

tandis que, selon HOPKINS et YOUNG, la formule $C_{32}H_{56}$ conduit au bromure $C_{32}H_{56}Br_{10}$ correspondant à 64,5 % de brome ; notons que dans leurs essais ces auteurs avaient obtenu un bromure à 65,07 % de brome, chiffre nettement inférieur au nôtre. Par contre BAUER et UMBACH avaient obtenu un bromure à 70,58 % de brome qu'ils écrivaient $C_{10}H_{16}Br_4$.

Les résultats de l'étude du bromure obtenu confirment donc la formule $(C_5H_8)_n$ pour le karitène A.

La fixation d'iode sur le karitène A se fait mal, quels que soient le solvant utilisé et les conditions opératoires, — vraisemblablement par empêchement stérique.

De même, lorsque l'on cherche à fixer le chlorure d'iode, ou le bromure d'iode, il y a libération d'iode et fixation de chlore ou de brome — et le dérivé halogéné obtenu ne contient que peu ou pas d'iode.

Pyrolyse

Par pyrolyse du karitène, BAUER et UMBACH avaient mis en évidence la formation d'isoprène et d'un corps $C_{10}H_{16}$. Nous avons repris cet essai et caractérisé la présence d'isoprène en quantité abondante, d'un hydrocarbure distillant vers 175° , d'un autre distillant vers 200° , hydrocarbures vraisemblablement $(C_6H_8)_2$ et $(C_6H_8)_3$, que nous n'avons pas pu identifier vu leur trop faible quantité.

Fig. 4. — Spectre 4 : Karitène-gomme extrait du deuxième précipité.

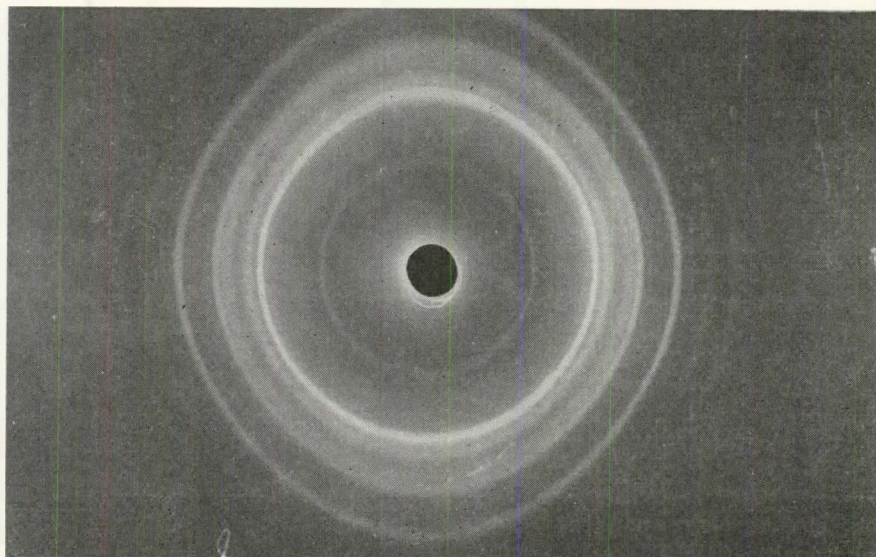


Fig. 5.

Spectre 5: Karitène, extrait du beurre de karité par le traitement à l'acide sulfurique et débarrassé de l'eau qu'il contenait par entraînement azéotrope au benzène.

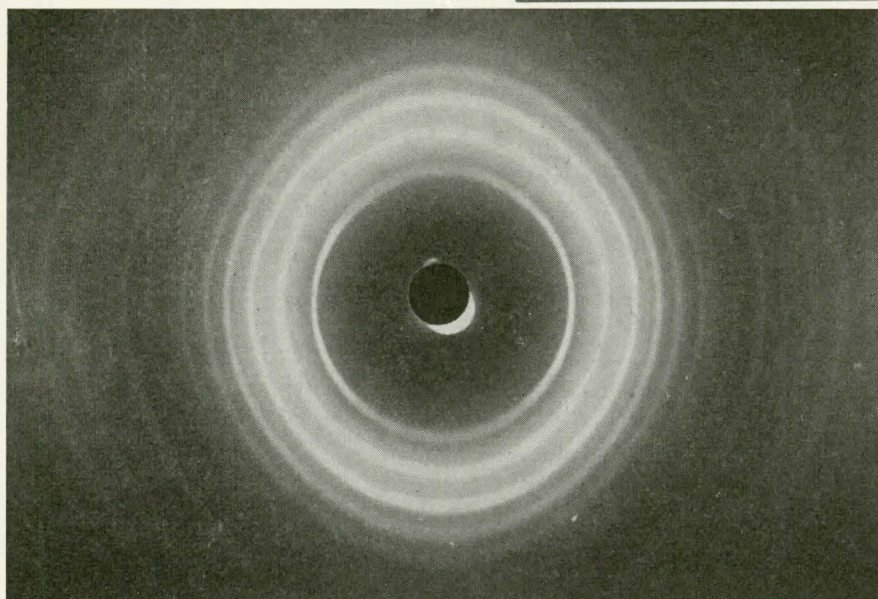
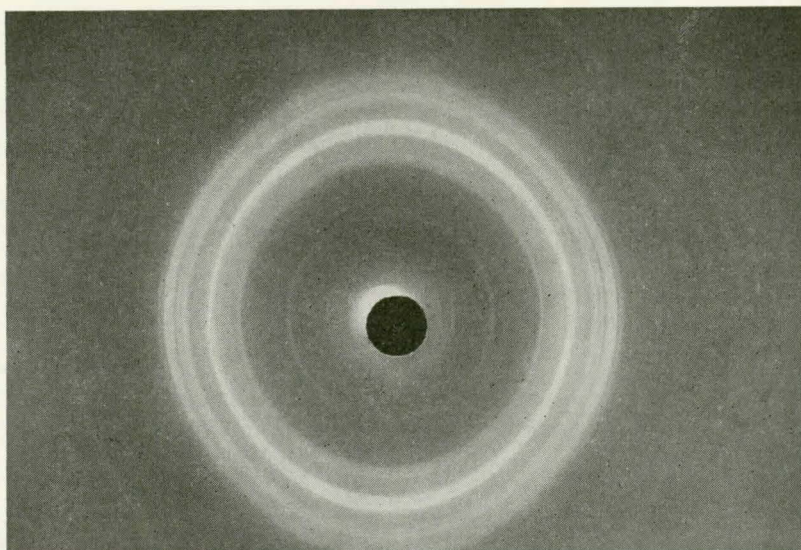
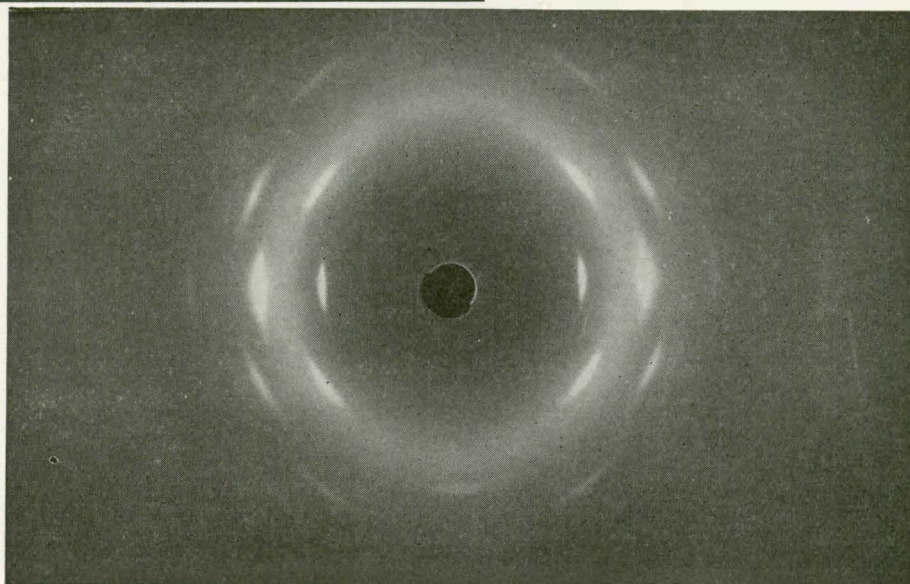


Fig. 6.

Spectre 6: Latex d'hévéa (caoutchouc) coagulé brut.

Fig. 7.

Spectre 7: Latex d'hévéa (caoutchouc) stabilisé par l'ammoniaque, coagulé par l'acide acétique et étiré.



ÉTUDE DES AUTRES CONSTITUANTS

Les constituants du « latex » du beurre de karité autres que le karitène A ont été moins étudiés car ils se trouvent présents en quantité beaucoup trop faible.

Karitène B

Corps blanc, à aspect résineux, insoluble dans l'éther à chaud, soluble dans l'acétone, représentant environ 0,03 % du beurre de karité initial.

Karitène C

Corps blanc, cristallisant sous forme de petits disques ronds fondant à 41-42°, de spectre U.V. très voisin de celui du karitène A, représentant 0,1 à 0,2 % du beurre de karité initial.

Ce corps contient de l'oxygène dans sa molécule et des analyses ont donné les résultats suivants :

C = 77,21 %	H = 12,40 %
C = 77,53 %	H = 12,26 %

Les corps en C_{10} possédant un atome d'oxygène correspondent à :

$C_{10}H_{16}O$	C = 78,9 %	H = 10,5 %
$C_{10}H_{18}O$	C = 77,9 %	H = 11,7 %
$C_{10}H_{20}O$	C = 76,9 %	H = 12,8 %

Le karitène C a donc vraisemblablement une des deux dernières formules brutes et serait un produit d'oxydation et de coupure du karitène A.

Karitène D

Corps blanc, cristallisant en aiguilles fondant à 166-169°, ayant un spectre U.V. caractéristique (maximum à 268m μ dans le chloroforme et 272 m μ dans l'éther), représentant 0,1 à 0,2 % du beurre de karité initial.

Ce corps est un composé contenant de l'oxygène

dans sa molécule et deux analyses ont donné les résultats suivants :

C = 78,14 %	H = 10,84 %
C = 78,11 %	H = 11,43 %

Ce corps a donc vraisemblablement une des formules $C_{10}H_{16}O$ ou $C_{10}H_{18}O$; ce serait aussi un produit d'oxydation et de coupure du karitène A.

CONCLUSIONS

La fraction « latex » de l'insaponifiable du beurre de karité est constituée par divers produits :

1° LE KARITÈNE A, hydrocarbure polyisoprénique $(C_5H_8)_n$, dont le degré de polymérisation moyen correspond à un n de l'ordre de 180, et dont la structure est vraisemblablement trans. C'est un corps cristallin, blanc, de point de fusion 63-64°, représentant environ 22 % de l'insaponifiable total, soit 1,5 % du beurre de karité initial, et qui est le constituant principal de cette fraction « latex ».

2° Des HYDROCARBURES, à allure caoutchouteuse, en quantité très faible, et provenant de la transformation du karitène A.

3° Des COMPOSÉS OXYGÈNES, appelés karitène C et karitène D, en très faible quantité (0,1 à 0,2 % du beurre de karité initial), de formule probable $C_{10}H_{2p}O$ (p = 8, 9 ou 10), et qui sont vraisemblablement des produits d'oxydation et de coupure du karitène A.

Bellevue, le 24 Avril 1952.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. PAQUOT. Oléag. 1952, 7, Avril, p. 195-199.
- [2] S. HOPKINS & F. YOUNG. J. Soc. Chem. Ind. 1931, 389.
- [3] K. BAUER & G. UMBACH. Ber. 1932, 65, 859.
- [4] M^{me} DOBRY. Techniques de Laboratoire. p. 57. MASSON. Paris 1947.
- [5] W. SCHLESINGER et H. LEEPER. Ind. Eng. Chem. 1951 43, 398.

Enseignement Technique

Le cycle d'enseignement technique élémentaire 1951-1952 de l'I.R.H.O. s'est déroulé normalement du 17 Novembre au 21 Mars. 40 élèves s'étaient inscrits et 31 ont assisté régulièrement aux cours.



Comme chaque année, ce cycle a été suivi du concours pour l'admission à l'enseignement supérieur ou l'attribution du certificat d'études. Neuf candidats se sont présentés aux épreuves écrites qui ont eu lieu le 3 Mai. Six d'entre eux ont été déclarés par le Jury admissibles aux épreuves orales. Celles-ci se sont déroulées le 17 Mai et les six candidats, trois dans la Section

Agronomie et trois dans la Section Chimie, ont mérité le certificat d'études.

Le classement général s'établit comme suit :

1. TRAORE, N'ki (Chimie) : 15,6.
2. CHATEAU, Robert (Agronomie) : 15,1.
3. de LALLANA, Herminio (Chimie) : 14,1.
4. DROSSOS, Basile (Chimie) : 13,5.
5. de RAUCOURT, Bernard (Agronomie) : 11,7.
6. PUJOL, Raymond (Agronomie) : 11,5.

Nous sommes heureux de joindre nos félicitations à celles que le Jury a adressées à M. N'ki TRAORE classé premier dans la Section Chimie et premier au classement général. M. TRAORE est né à Dabola, en Guinée française. Après de solides études à Dakar, il poursuit à Paris sa formation intellectuelle. Son accession à l'Enseignement supérieur de l'I.R.H.O. est, dans le domaine de l'enseignement, un symbole de l'œuvre de diffusion scientifique que poursuit l'I.R.H.O. dans l'Union française.